



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: 0 417 581 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90116817.9

(51) Int. Cl.5: C08G 18/10, C08L 75/04,  
//(C08L75/04,69:00,33:06)

(22) Anmeldetag: 01.09.90

(30) Priorität: 15.09.89 DE 3930838

(71) Anmelder: BAYER AG

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
20.03.91 Patentblatt 91/12

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(64) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL

(72) Erfinder: Heidingsfeld, Herbert D.I.  
Von Hasewinkelweg 8  
W-5020 Frechen 4(DE)  
Erfinder: Meister, Willi, Dr.  
Bahnhofstrasse 76  
W-4047 Dormagen 1(DE)  
Erfinder: Winkler, Jürgen D.I.  
Burscheider Strasse 196  
W-5090 Leverkusen 3(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von TPU-enthaltenden Chemiewerkstoffen.

(57) TPU-haltige Chemiewerkstoffe werden hergestellt, indem man das TPU in einem Extruder aufschmilzt - und gegebenenfalls unter Zusatz von weiteren Polymeren, Verstärkungs- oder Füllstoffen - homogenisiert und zu der im Extruder befindlichen Masse Isocyanat zusetzt.

EP 0 417 581 A2

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TPU-ENTHALTENDEN CHEMIEWERKSTOFFEN

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Chemiewerkstoffen, die thermoplastische Polyurethane (TPU) enthalten. Aus US-A-3 214 411 ist bekannt, die Ausgangsverbindungen für TPU, insbesondere Isocyanate, Kettenverlängerer und Polyole aus einem Mischer auf ein Band zu geben unter Bildung eines Polyurethans. Das erhaltene Polyurethan wird anschließend zerkleinert und in Extrudern unter

5 Erhalt körniger Granulate nachhomogenisiert. Dieses Verfahren ist unter dem Begriff "Refinern" bekannt.

Es ist weiterhin bekannt, vorgeformtes TPU zusammen mit weiteren Komponenten wie Glasfasern, Polycarbonaten oder anderen Polymeren wie z.B. ABS in einem Extruder miteinander zu mischen und die erhaltenen Stränge anschließend zu granulieren.

Aus der DE-A 2 854 406 ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Chemie-  
10 werkstoffes bekannt, bei dem man faserartige Verstärkungsmittel und polare Polymerisate vor oder während der Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans in einer Zweiwellen-Schneckenmaschine den polyurethanbildenden Komponenten zusetzt. Nachteilig an dem bekannten Verfahren zur Compoundierung bzw. zum Refinern ist, daß die thermoplastischen Polyurethanelastomere bedingt durch hohe Friction und hohe Temperaturbelastung geschädigt werden. Diese Schädigung führt zur Herabsetzung der Zugfestigkeit, der  
15 Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen und der Viskosität. Teilkristalline Produkte verlieren ihre Kristallinität, was zu niedrigeren Verfestigungsgeschwindigkeiten führt. Die Schädigung durch Friction ist proportional der Viskosität der Ausgangsware, wobei der Abbaugrad nicht hinreichend kontrollierbar ist.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Chemiewerkstoffen, die thermoplastische Polyurethane enthalten, zur Verfügung zu stellen. Insbesondere lag der  
20 Erfindung die Aufgabe zugrunde, die Compoundierung bzw. das Refinern zu verbessern.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Chemiewerkstoffen, die thermoplastische Polyurethane (TPU) und gegebenenfalls weitere Komponenten enthalten, wobei das TPU in einem Extruder aufgeschmolzen und homogenisiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß der im Extruder befindlichen Masse ein Isocyanat zugesetzt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das TPU in dem Zustand, in dem es in den Extruder gegeben wird, eine Kennzahl kleiner als 1, vorzugsweise von 0,9 bis 0,95, auf. Unter der Kennzahl wird das Verhältnis von NCO-Gruppen zu NCO-reaktiven Gruppen bei der Bildung des entsprechenden TPU verstanden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird in den Extruder soviel Isocyanat zugegeben, daß  
30 die Kennzahl auf einen Wert von 1,0 bis 1,05 angehoben wird.

Die thermoplastischen Polyurethane sind an sich bekannt und werden nach Verfahren des Standes der Technik hergestellt. Sie sind im allgemeinen aus langketigen Polyolen vom Molekulargewicht 400 bis 10.000, Diisocyanaten und Kettenverlängerungsmitteln (vorzugsweise kurzkettigen Polyolen) vom Molekulargewicht bis zu 400 aufgebaut, wobei das NCO/OH-Verhältnis in der Regel bei 0,95 bis 1,10 liegt.

Als im wesentlichen lineare Polyole mit Molekulargewichten zwischen 400 und 10.000, bevorzugt zwischen 800 und 6.000, kommen erfindungsgemäß praktisch alle an sich bekannten, vorzugsweise 2, gegebenenfalls - in untergeordneten Mengen - auch 3, zerevitinoffaktive Gruppen (im wesentlichen Hydroxylgruppen) enthaltenden Polyester, Polylactone, Polyäther, Polythioäther, Polyesteramide, Polycarbonate, Polyacetale, Vinylpolymere wie z.B. Polybutadiendiole, bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen, gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole sowie auch andere zerevitinoffaktive Gruppen wie Amino-, Carboxyl- oder Thiolgruppen enthaltende Verbindungen in Betracht. Diese Verbindungen entsprechen dem Stand der Technik und werden z.B. in den DE-Offenlegungsschriften 23 02 564, 24 23 764 und 25 49 372 (US-Patent 3 963 579) und 24 02 840 (US-Patent 3 984 607) sowie der DE-AS 24 57 387 (US-Patent 4 035 213) eingehend beschrieben. Erfindungsgemäß bevorzugt sind  
40 hydrosyloxylgruppenhaltige Polyester aus Glykolen bzw. Adipinsäure, Phthal-und/oder Terephthalsäure sowie deren Hydrierungsprodukten, Hydroxylpolycarbonate, Polycaprolactame, Polyethylnoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran und Mischpolyäther aus Äthylenoxid und Propylenoxid.

Erfindungsgemäß zu verwendende Diisocyanate sind die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen und heterocyclischen Diisocyanate des Standes der Technik, wie sie z.B. in den bereits genannten DE-Offenlegungsschriften 23 02 564, 24 23 764, 25 49 372, 24 02 840 und 24 57 387 beschrieben sind. Erfindungsgemäß bevorzugte Diisocyanate sind gegebenenfalls durch Methylgruppen substituiertes Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan.

Die genannten Diisocyanate können gegebenenfalls zusammen mit bis zu ca. 15 Mol.-% (bezogen auf Diisocyanat) eines höherfunktionellen Polyisocyanats eingesetzt werden; die Menge des höherfunktionellen

Polyisocyanats muß jedoch so begrenzt werden, daß ein noch schmelzbares bzw. thermoplastisches Produkt erhalten wird.

Eine größere Menge an höherfunktionellen Isocyanaten muß im allgemeinen durch die Mitverwendung von im Durchschnitt weniger als difunktionellen Hydroxyl- bzw. Aminoverbindungen (bzw. auch von 5 Monoisocyanaten) ausgeglichen werden, so daß eine zu weit gehende chemische Vernetzung des Produktes vermieden wird. Es ist aber selbstverständlich auch möglich, die Reaktion so zu führen, daß eine nachträgliche chemische Vernetzung des Elastomeren während der Lagerung eintritt (z.B. durch Verwendung eines Überschusses an NCO-Gruppen enthaltenden Verbindungen). Beispiele für höherfunktionelle Isocyanate und monofunktionelle Verbindungen sind ebenfalls dem oben zitierten Stand der Technik zu 10 entnehmen. Beispielsweise seien Monoamine wie Butyl- und Dibutylamin, Octylamin, Stearylamin, N-Methylstearylamin, Pyrrolidin, Piperidin und Cyclohexalamin sowie Monoalkohole wie Butanol, 1-Äthylhexanol, Octanol, Dodecanol, Amylalkohole, Cyclohexanol und Äthylenglykolmonoäthyläther erwähnt.

Auch die erfindungsgemäß einzusetzenden Kettenverlängerungsmittel sind an sich bekannt und z.B. in den DE-Offenlegungsschriften 23 02 564, 23 23 764, 25 49 372, 24 02 799, 24 02 840 und 24 57 387 15 beschrieben. Es sind dies niedermolekulare Polyalkohole (vorzugsweise Glykole), Polyamine, Hydrazine und Hydrazide. Auch Aminoalkohole wie Äthanolamin, Diäthanolamin, N-Methyldiäthanolamin, Triäthanolamin und 3-Aminopropanol kommen erfindungsgemäß in Frage. Bevorzugte Kettenverlängerungsmittel sind Äthylenglykol, Di- und Triäthylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2-Äthylhexandiol-(1,3), 2,2-Dimethylpropandiol, 1,4-Bishydroxy-methylcyclohexan und Hydrochinondihydroxy-20 äthyläther. Besonders bevorzugt sind Hydrochinondi- $\beta$ -hydroxyäthyläther, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das thermoplastische Polyurethan in einem Extruder mit Verstärkungsstoffen, insbesondere faserartigen Verstärkern, geblendet.

Als faserartige Verstärker sind anorganische Fasern den organischen Fasern vorzuziehen, weil der Verstärkungseffekt größer ist. Außerdem ist die Wärmestandfestigkeit der anorganischen Fasern günstiger. 25 Bevorzugte anorganische Fasern für die vorliegende Erfindung sind insbesondere beschichtete Glasfasern mit einer Stärke von 8 bis 30  $\mu\text{m}$ , insbesondere 10 bis 18  $\mu\text{m}$ , sowie mit einer Länge von 0,3 mm bis etwa 100 mm, insbesondere von 1 bis 10 mm, die nach dem Stand der Technik hergestellt werden.

Die Glasfaserschichten bestehen im wesentlichen aus zwei Komponenten: einer filmbildenden Komponente (im allgemeinen Polyvinylacetat, Polyester, Polyurethane oder Epoxidharze) und als Haftvermittler im 30 allgemeinen einer siliziumorganischen Verbindung. Im Falle der erfindungsgemäß bevorzugten Schlichtemittel auf Polyurethanbasis sollte mindestens ein Aminogruppen enthaltender Haftvermittler anwesend sein. Daneben können die Glasfaserschichten gegebenenfalls auch an sich bekannte Antistatika und Gleitmittel enthalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können zusätzlich oder anstelle der Verstärkungsstoffe 35 an sich bekannte Polymere unter Bildung eines Blends in den Extruder gegeben werden. Besonders bevorzugte derartige Polymere sind Polycarbonate und Acrylnitrilbutadienstyrolterpolymere, insbesondere ABS. Besonders bevorzugte derartige Polymere sind ABS und Polycarbonat.

Geeignete Extruder sind an sich bekannt und werden z.B. in den DE-Patentschriften 813 154, 862 668 und 940 109, in US-PS 3 233 025, US-PS 3 642 694, DE-OS 24 47 368, DE-OS 26 10 980 sowie 40 insbesondere DE-AS 2 302 564 und DE-OS 25 49 372 (U-PS 3 963 679) beschrieben.

Die Verweilzeiten der Schmelze in der Schneckenmaschine betragen in der Regel 0,3 bis 30 Minuten, bevorzugt 0,5 bis 4 Minuten. Die Temperatur des Schneckengehäuses liegt zwischen etwa 60 und 300 °C (ca. 80 bis 280 °C in der Eingangszone; ca. 100 bis 300 °C in der Mitte des Extruders und ca. 60 bis 250 °C in der Austragszone). Die aus dem Extruder austretende Schmelze wird nach an sich bekannten 45 Verfahren abgeschreckt und zerkleinert. Die Verfahrensprodukte können auf die übliche Weise thermoplastisch verarbeitet werden.

Wenn nicht anders vermerkt, sind in den Beispielen Mengenangaben als Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente zu verstehen. In Beispiel 1 wird eine Zweiwellenschneckenknetpresse des Typs ZSK 53 V der Firma Werner & Pfleiderer, Stuttgart, mit selbsterreibendem Wellenbesatz verwendet.

Die Länge des Verfahrensanteils entspricht etwa dem 42-fachen Wellendurchmesser. Für alle Beispiele 50 wird der gleiche Wellenbesatz mit einem Knetelementanteil von ca. 20 % verwendet. Der Verfahrensanteil besteht aus 12 Gehäusen, wobei das erste mit einem Einspeisetrichter für den Kautschuk und die Faser versehen ist. Funktion und Wirkungsweise der Schneckenmaschine, von Knet- und Förderelementen des Wellenbesatzes usw. sind in den Firmenschriften von Werner & Pfleiderer bzw. in der DE-OS 2 302 564 (US-PS 3 963 679) ausführlich beschrieben.

Die in den Beispielen verwendete Faser ist eine handelsübliche Glasfaser mit einem Durchmesser von 12  $\mu\text{m}$  und 6 mm Länge, die gemäß Beispiel 1 von DE-AS 24 26 657 beschichtet ist.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Werkstoffe sind besonders geeignet für Karosserieaußenteile.

Beispiele

- In den folgenden Beispielen wurden folgende Substanzen verwendet:
- PU 1 = Polyesterurethanelastomer auf Basis
- 5 Polybutandioladipat  
Hexandiol  
Butandiol  
Diphenylmethandiisocyanat
- PC 1 = Makrolon CD 2000
- 10 Acrylgas Typ V 920 Röhm & Haas  
Isocyanat = Diphenylmethandiisocyanat
- PU 2 = Polyesterurethanelastomer auf Basis
- Polybutandiol-diäthylenglycol-adipat  
Butandiol
- 15 Biphenylmethandiisocyanat  
PU 3 = Polyurethan auf Basis  
Polyäthercarbonat  
Butandiol  
Diphenylmethandiisocyanat
- 20 PU 4 = Polyesterurethanelastomer auf Basis  
Polybutandioladipat  
Hexandiol  
Butandiol  
Diphenylmethandiisocyanat
- 25 Glasfaser  $\phi$  11  $\mu$   
Länge 4,5 mm  
PU geschichtet  
Additive Antioxidantien  
Hydrolyseschutz
- 30

Beispiel 1

- Das Polyurethan PU-1 und das Polycarbonat PC-1 wurden in der aus Tabelle 1 ersichtlichen Menge mit
- 35 der Angabe der dort angegebenen Zusatzstoffe unter folgenden Bedingungen gemischt.

Verfahrensbeschreibung zu Tabelle 1

- 40 In einem Trommelmischer werden die drei Polymerkomponenten PU 1, PC 1 und Acrylgas im angegebenen Verhältnis gemischt. Mit dieser Mischung wird eine dem Zweiwellenextruder über Gehäuse 1 vorgesetzte Dosierbandwaage beschickt.  
Über zwei weitere Differenzialdosierwaagen werden das Isocyanat und das Oxidationsschutzmittel dem Extruder in Gehäuse 4 zugeführt.
- 45 Die offenen Gehäuse sind mit N<sub>2</sub> überlagert.  
Die einzelnen Komponenten werden im Extruder homogenisiert bei 220-250 °C und voller Maschinen-drehzahl, bei einem Gesamtdurchsatz von 100 -150 kg/h.  
Die abgezogenen Stränge werden mittels Kühlwasser auf ca. 60 °C abgekühlt und granuliert.  
Vor der Verarbeitung des fertigen Compounds muß dieser 1 Stunde bei 110 °C getrocknet werden.
- 50 Aus Tabelle 1 folgt, daß durch den Zusatz eines Isocyanates eine deutliche Verbesserung der Schlagzähigkeit zu erreichen ist

Tabelle 1

TPU-PC Compound									
PV-1	PC-1	Anti-Oxidat Irg. 1010	Acrylglas V 920	Isocyanat	Zugfestigkeit	E-Modul	MVI 220 °C	Schlagzähigkeit - 25 °C	
Tl.	Tl.	Tl.	Tl.	Tl.	MPa	MPa	g / 10 m	kJ/m²	
50:11	61	0,1	1,5	-	43,8	1340	77,8	12,6	
50:11	61	0,1	1,5	0,5	51,1	1385	73,3	21,8	
50:11	61	0,1	1,5	1	51,8	1378	51,9	39	
50:11	61	0,1	1,5	1,5	53,4	1427	42,8	52,9	
50:11	61	0,1	1,5	2	58,6	1439	41,6	ohne Bruch	

75

Beispiel 2

20 Die thermoplastischen Polyurethane PU-2 und PU-3 wurden granuliert mit bzw. ohne Zusatz eines Isocyanates. Aus Tabelle 2 erfolgt die entsprechende Änderung der Lösungsviskosität.

Tabelle 2

Refinern TPU auf ZSK 120 kurz			
		Lösungsviskosität 20 % Dimethylformamid bei 25 °C (mPas)	
		N	T
30	PU-2 + 1 % Diphenylmethandiisocyanat = MDI	900	7200
	PU-2 ohne MDI	700	1500
	Ausgangsware	2500	8800
35	PU-3 + 1,5 % MDI	1500	18000
	PU-3 ohne MDI	1100	1250
N = Granulat ungetempert			
T = Granulat 5 Stunden bei 120 °C getempert			

40

Beispiel 3

45 In der aus Tabelle 3 ersichtlichen Menge wurde das thermoplastische Polyurethan PU-4 mit Additiven und Glasfasern versetzt und im Extruder unter Verwendung von MDI bzw. ohne Verwendung von MDI aufgeschmolzen. Aus Tabelle 3 erfolgt die Verbesserung der Schlagzähigkeit bei Verwendung von MDI.

50

55

Tabelle 3

RTPU mit 20 % Glasgehalt								
	PU-4	Additiv	Glasfaser	MDI	Zugfestigkeit MPa	Grenzbiegespannung MPa	E-Modul MPa	Schlagzähigkeit - 25 °C kJ/m²
5	80	2,2	21	1,8 ohne	70-80 50-60	70-80 65-75	2200 2000	50-60 17-23
	80	2,2	21					

10

**Ansprüche**

15

1. Verfahren zur Herstellung von Chemiewerkstoffen, die thermoplastische Polyurethane (TPU) und gegebenenfalls weitere Komponenten enthalten, wobei das TPU in einem Extruder aufgeschmolzen und homogenisiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß der im Extruder befindlichen Masse ein Isocyanat zugesetzt wird.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in den Extruder gegebene thermoplastische Polyurethan eine Kennzahl kleiner als 1 aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in den Extruder gegebene thermoplastische Polyurethan eine Kennzahl von 0,90 bis 0,95 aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Isocyanatzugabe in den Extruder die Kennzahl des thermoplastischen Polyurethans auf 1,00 bis 1,05 angehoben wird.

25

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zugegebene Isocyanat Hexamethylendiisocyanat und/oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Extruder als weitere Komponente ein mit dem Polyurethan verträgliches Thermoplast, insbesondere ein Polycarbonat, ABS oder Polyamid gegeben wird.

30

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zu dem thermoplastischen Polyurethan in den Extruder ein Verstärkungsstoff, insbesondere eine anorganische Faser, gegeben wird.

8. Verwendung der nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche erhaltenen Chemiewerkstoffe für Karosserieaußenteile.

35

40

45

50

55



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 417 581 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90116817.9

(51) Int. Cl.5: C08G 18/10, C08L 75/04,  
//(C08L75/04,69:00,33:06)

(22) Anmeldetag: 01.09.90

(30) Priorität: 15.09.89 DE 3930838

(71) Anmelder: BAYER AG

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
20.03.91 Patentblatt 91/12

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL

(72) Erfinder: Heidingsfeld, Herbert D.I.  
Von Hasewinkelweg 8  
W-5020 Frechen 4(DE)  
Erfinder: Meister, Willi, Dr.  
Bahnhofstrasse 76  
W-4047 Dormagen 1(DE)  
Erfinder: Winkler, Jürgen D.I.  
Burscheider Strasse 196  
W-5090 Leverkusen 3(DE)

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 03.07.91 Patentblatt 91/27

### (54) Verfahren zur Herstellung von TPU-enthaltenden Chemiewerkstoffen.

(57) TPU-haltige Chemiewerkstoffe werden hergestellt, indem man das TPU in einem Extruder aufschmilzt - und gegebenenfalls unter Zusatz von weiteren Polymeren, Verstärkungs- oder Füllstoffen - homogenisiert und zu der im Extruder befindlichen Masse Isocyanat zusetzt.

EP 0 417 581 A3



EUROPÄISCHER  
RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 6817

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 041 347 (UKIMA COLOUR) * Ansprüche 1-5; Seite 4, Zeilen 7-24; Seite 5, Zeilen 9-23; Seite 7, Zeile 17 - Seite 8, Zeile 3; Beispiel 5 *	1-6	C 08 G 18/10 C 08 L 75/04 // (C 08 L 75/04 C 08 L 69:00 C 08 L 33:06 )
X	EP-A-0 012 414 (BAYER) * Ansprüche 1,2,4; Seite 3, Zeile 11 - Seite 4, Zeile 28; Seite 19, Zeile 15 - Seite 20, Zeile 13; Beispiel 1 *	1-7	
A	FR-A-1 173 178 (DU PONT) * Zusammenfassung Punkte A,B6; Seite 4, rechte Spalte, Absätze 2,3 *	1	

RECHERCHIERTE  
SACHGEBIETE (Int. Cl.5)

C 08 G  
C 08 L

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	05 April 91	VAN PUYMBROECK M.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
A : technologischer Hintergrund		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument
O : nichtschriftliche Offenbarung		
P : Zwischenliteratur		
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument